

**DELPHION****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#)**The Delphion Integrated View**Get Now: ☒ [PDE](#) | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: [Add to Work File](#) [Create new Work File](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)[Go to: Derwent](#)Title: **JP59203738A2: BINDER FOR GLASS FIBER**Derwent Title: Water and acid resistant binder for glass fibre - is copolymer dispersion obtd. by polymerising organo:silicon monomer, unsatd. carboxylic acid alkyl (meth)acrylate and other monomer [\[Derwent Record\]](#)Country: **JP Japan**Kind: **A** (See also: [JP63065623B4](#))Inventor: **IZUMIBAYASHI MASUJI;  
SAGARA MASANORI;  
KAWAMURA KIYOSHI;  
OSHIUMI RYOICHI;**Assignee: **NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1984-11-17 / 1983-05-06**Application Number: **JP1983000078237**IPC Code: **IPC-7: C03C 25/02; C09J 3/14; D04H 1/58; C08F 220/10; D06M 15/38;**Priority Number: **1983-05-06 JP1983000078237**Abstract: **PURPOSE:** To obtain the titled binder having high adhesion to glass and superior resistance to water, acid and decoloration, comprising an aq. dispersion of copolymer derived from alkyl (meth) acrylate, organosilicic monomer, and unsatd. carboxylic acid.**CONSTITUTION:** A binder for glass fiber consisting primarily of an aq. dispersion of a copolymer obtd. by polymerizing (A) 50W98.9wt% 1W18C alkyl (meth)acrylate, (B) 0.1W40wt% organosilicic monomer having a polymerizable unsatd. group and a hydrolyzable group directly bonded to an Si atom in a molecule (e.g. vinyl trimethoxysilane), (C) 1W30wt% polymerizable unsatd. carboxylic acid (e.g. (meth)acrylic acid), and (D) 0W40wt% other polymerizable monomer, in an aq. medium by emulsion polymerization, and adding or without adding a basic substance thereafter. The adhesion to glass is improved by the component (B) and the adhesion, stability against freezing of the liq. dispersion, and the mechanical and chemical stability are improved by the component (C).**COPYRIGHT:** (C)1984,JPO&Japio

INPADOC

None


Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Legal Status:

Family:

[Show 2 known family members](#)Forward  
References:Go to Result Set: [Forward references \(2\)](#)

| PDF | Patent                    | Pub.Date   | Inventor      | Assignee            | Title  |
|-----|---------------------------|------------|---------------|---------------------|--|
|     | <a href="#">US6866709</a> | 2005-03-15 | Holbek; Kjeld | Aalborg Universitet | <a href="#">Binder systems<br/>amorphous silic</a> |

|   |                           |            |                      |                                       |   |
|---|---------------------------|------------|----------------------|---------------------------------------|---|
|  | <a href="#">US5852095</a> | 1998-12-22 | Yamauchi;<br>Toyoaki | Asahi Kasei Kogyo<br>Kabushiki Kaisha | <a href="#">Aqueous, silico<br/>acrylate polymers</a> |
|---|---------------------------|------------|----------------------|---------------------------------------|---|

Other Abstract Info: None



[Nominate this for the Gallery...](#)



**THOMSON**

Copyright © 1997-2006 The

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—203738

|                         |      |         |                        |
|-------------------------|------|---------|------------------------|
| ⑬ Int. Cl. <sup>3</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | ⑭ 公開 昭和59年(1984)11月17日 |
| C 03 C 25/02            |      | 8017—4G |                        |
| C 09 J 3/14             |      | 7102—4J | 発明の数 1                 |
| D 04 H 1/58             |      | 7199—4L | 審査請求 未請求               |
| // C 08 F 220/10        |      |         |                        |
| D 06 M 15/38            |      | 7107—4L | (全 9 頁)                |

⑮ ガラス繊維用バインダー

⑯ 発明者 川村清

大阪府三島郡本町若山台 2 丁目  
3 番33—301

⑰ 特 願 昭58—78237

⑱ 出 願 昭58(1983)5月6日

⑲ 発明者 駕海量一

茨木市新堂 3 丁目19番 7 号

⑳ 発明者 泉林益次

西宮市一ヶ谷町 6 番 4 号

㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋 5 丁目 1 番地

㉒ 発明者 相良昌則

高槻市津之江北町32番18号

㉓ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維用バインダー

2. 特許請求の範囲

- 分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機珪素単量体  
(A) 0.1 ~ 40 重量%、重合性不飽和カルボン酸 (B) 1 ~ 30 重量%、炭素数 1 ~ 18 個のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル (C) 50 ~ 98.9 重量% およびその他の重合性単量体 (D) 0 ~ 40 重量% (但し、(A)、(B)、(C) および (D) 成分の合計は 100 重量% である。) からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合したのち塩基性物質を加えるかまたは加えずして得られた水性共重合体分散液を主成分とするガラス繊維用バインダー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス繊維の不織布、紙あるいはガラス繊維束を製造する際に有用であり、

ガラスに対する接着性、耐水性、耐酸性、耐変色性、耐久性等に優れたガラス繊維用バインダーに関するものである。

従来、ガラス繊維のバインダーとしては、セラチン、デンプン、CMC などの水溶性樹脂；酢酸ビニル、アクリル酸エステルなどの共重合体エマルション；エポキシ樹脂；フェノール樹脂などが使用されてきた。これらの内、水溶性樹脂は、耐水性と耐酸性に劣るため例えば鉛蓄電池のセパレータに用いられるガラスマット又はガラスペーパーのバインダーとして使用された場合バインダーが容易に硫酸液に溶出して接着力を失ない、又、硫酸液を汚染する原因ともなるものである。酢酸ビニル系エマルションは、耐変色性に劣るため例えばガラス繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) に用いられるチョップドストランドの集束剤として使用した場合、チョップドストランドを加熱溶融された樹脂に練込む際に熱によつてチョップドストランドが変色を起す欠点があり、又、耐水性も劣るものである。アクリル酸エステル系エマルシ

ヨンは、ガラスに対する接着性が充分でなく、例えばチヨップドスト<sup>ラ</sup>ンドの集束剤として使用された場合、集束力が弱いためにチヨップドストランドが割れる傾向が強く、又、ガラスペーパーやガラスマットのバインダーとしても接着力が不足で硬度や強度が低いという欠点を有している。又、エポキシ樹脂やフェノール樹脂なども樹脂自体に着色があつたり、熱や光によつて変色しやすい欠点を有している。

本発明者らは、ガラスに対する接着力が強く、耐水性、耐酸性に優れ、着色、変色の少ないバインダーの開発を目的として研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルを主成分とする乳化重合によつて得られる共重合体であつて、かつ、該共重合体中に特定構造の有機珪素基とカルボキシル基とを有するものが、ガラス繊維のバインダーとして優れた性質を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機

珪素単量体(A) 0.1 ~ 40 重量%、重合性不飽和カルボン酸(B) 1 ~ 30 重量%、炭素数 1 ~ 18 個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C) 50 ~ 98.9 重量%およびその他の重合性単量体(D) 0 ~ 40 重量% (但し、(A)、(B)、(C) および (D) 成分の合計は 100 重量%である。) からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合したのち塩基性物質を加えるかまたは加えずして得られた水性共重合体分散液を主成分とするガラス繊維用バインダーに関するものである。

本発明に於いて使用する有機珪素単量体(A)は分子中に少なくとも1個の重合性不飽和基と少なくとも1個の加水分解性基が直結した珪素原子とを有する有機珪素化合物であり、乳化重合の過程又はそれ以後の過程に於いて、珪素原子に直結する加水分解性基の一部または全部が加水分解を受けてシラノール基を発生し、これがガラスとの間で共有結合を形成することにより、ガラスに対する強力な接着力を発揮するものである。有機珪素単量体(A)としては、例えばビニルトリメトキシシラ

- 3 -

ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、N-B-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロシランなどを挙げることができ、これらの群

- 4 -

から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明においては、有機珪素単量体(A)を単量体混合物中0.1 ~ 40 重量%の割合、より好ましくは0.1 ~ 20 重量%の割合で使用する。有機珪素単量体(A)が0.1 重量%未満では、ガラスに対する接着力が弱く、耐水性、耐酸性も不十分なものしか得られず、また40 重量%を超えて多量としても、本発明の範囲内の場合に比べて接着力が向上せず、逆に乳化重合の不安定化、バインダー価格の上昇などの欠点が現われるので好ましくない。

重合性不飽和カルボン酸(B)は、分子中にカルボキシル基を1個以上有するものが用いられ、前記有機珪素単量体(A)と共にガラスに対する接着力を向上させ、かつ水性共重合体分散液の凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性の向上に寄与し、又、塩基性物質を適量加えることにより水性共重合体分散液の粘度を所望の範囲に調節することを可能にする作用を有する。重合性不飽和カルボン酸(B)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、

- 5 -

- 6 -

クロトン酸などの如き不飽和一塩基性酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの如き不飽和二塩基性酸；炭素数1～17個のアルキルアルコールと不飽和二塩基性酸のモノエステル化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールの如き2価アルコールとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールの如き低級1価アルコールとのモノエーテルと不飽和二塩基性酸とのモノエステル化合物などを挙げることができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明において、重合性不飽和カルボン酸(B)は、重合性単量体混合物中1～30重量%の割合で使用する。重合性不飽和カルボン酸(B)の割合が1重量%未満の場合は、接着性改良効果や水性共重合体分散液の各種安定性改良効果が充分ではなく、また30重量%を越えて多量とすると、バインダーの耐水性、耐酸性が不良となる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、炭素数1～18個のアルキル基を有するアクリル酸

- 7 -

ンダーの耐変色性、耐久性、耐水性、耐酸性が不良となる。

本発明においては、必要に応じて単量体混合物中40重量%以下の割合で重合性単量体(D)を使用してもよい。重合性単量体(D)としては例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリプロピレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリエチレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコールなどの2価アルコールとのジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とトリメチロールプロパンとのトリエステル、ステレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレ

- 9 -

アルキルエステルおよびメタアクリル酸アルキルエステルの中の1種又は2種以上が用いられ、本発明で他の成分とともに用いられることによりバインダーの熱または光により着色の防止や長期に亘る耐久性を向上させる効果を有している。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、炭素数1～18個の直鎖状もしくは分枝状脂肪族アルキルアルコール又は脂環式アルキルアルコールとアクリル酸もしくはメタアクリル酸とのエステル化合物であり、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリルあるいはシクロヘキシルエステルなどを挙げることができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

本発明において(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)は、単量体混合物中50～98.9重量%の割合で使用する。(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)の割合が50重量%未満の場合はバイ

- 8 -

ン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、シアリルфтаレート、(メタ)アクリルアミド、メチロール化(メタ)アクリルアミド、炭素数1～4個のアルコキシメチロール化(メタ)アクリルアミドなどを挙げる事ができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

重合性単量体(D)の割合を40重量%を越えて多量とすると、該単量体(D)として用いられる単量体によつてはバインダーの耐変色性、耐久性、耐水性、耐酸性が不良となることがある。

本発明では、有機珪素単量体(A)、重合性不飽和カルボン酸(B)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)および必要に応じて重合性単量体(D)を水性媒体中で乳化重合する。ガラス繊維のバインダーとしては必ずしも水性媒体を用いる必要はないが、火災防止、作業環境の改善等の見地からは、有機溶剤性媒体より水性媒体を用いる方が好ましい。従つて、本発明で水性共重合体分散液を得る方法

- 10 -

としては、有機溶剤の存在下又は不存在下で重合反応を行つて重合体を得た後これを水中に分散させる方法もあるが、前記の如く火災防止や作業環境の改善の見地、製造工程の簡略化、所要時間の短縮および水性共重合体分散液の安定性の点から水性媒体中での乳化重合によるのが最適の方法である。

乳化重合は、単量体滴下法、ブレエマルション法あるいはそれらの方法の組合せなど公知の方法を利用することができる。更に、単量体混合物を2組以上の組に分割する多段階重合法をとることもでき、その際それぞれ分割された組の単量体混合物組成は同一にしてもよく異つてもよい。このような多段階重合法によれば、本発明の特長をよりよく発揮できる場合がある。すなわち、例えば2段階重合法において、有機珪素単量体(A)及び重合性不飽和カルボン酸(B)を2段目の単量体混合物中にのみ存在させることにより、該単量体(A)及び該不飽和カルボン酸(B)が水性共重合体分散液の分散粒子内部にとり込まれることなく分散粒子表面

- 11 -

ンモニウムクロライド、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、これらの群より選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。乳化剤の使用量については特に制限はないが、余り多量に使用するとバインダーの耐水性が劣化する傾向があるので、単量体混合物量に対して10重量%以下の量を用いるのが好ましく、より好ましくは5重量%以下の量を用いるのがよい。

重合触媒としては、乳化重合において通常使用されているもの、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硝酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、ジメチルパーオキサイド、過酢酸、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック)酸又はそのアルカリ金属塩などの如きラジ

カル生成性重合開始剤を使用することができ、その使用量は単量体混合物に対して0.01~3重量%の範囲とすればよい。そして、過酸化物を使用する場合に重合速度を増大させたり反応温度を低下させる必要があれば、過酸化物とアスコルビン酸、可溶性亜硫酸塩、ハイドロサルファイト、チオ硫酸塩、スルホン酸塩、硫酸第1鉄などを組合せてレドックス系として使用することができる。

乳化重合において、使用する乳化剤としては、従来公知のアニオン性、カチオン性、ノニオン性の乳化剤あるいは高分子乳化剤を使用すればよく、例えばナトリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート、スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムラウレート、高アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレン重合体、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルア

- 12 -

カル生成性重合開始剤を使用することができ、その使用量は単量体混合物に対して0.01~3重量%の範囲とすればよい。そして、過酸化物を使用する場合に重合速度を増大させたり反応温度を低下させる必要があれば、過酸化物とアスコルビン酸、可溶性亜硫酸塩、ハイドロサルファイト、チオ硫酸塩、スルホン酸塩、硫酸第1鉄などを組合せてレドックス系として使用することができる。

重合温度は30~90℃の範囲とするのが好ましく、また乳化重合技術において慣用の添加剤、例えばキレート化剤、緩衝剤、鉍酸又は有機酸の塩、PH規制助剤などを使用することも自由である。このようにして乳化重合を行つたのち、そのまゝ繊維用バインダーの主成分としての水性共重合体分散液として用いることもできるが、塩基性物質を加えてPHを高くすることにより水性共重合体分散液の凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性を向上させることができ、またガラスに対する接着性が向上する場合もあるので、通常PH

が5以上になるよう塩基性物質を加えるのが好ましい。塩基性物質としては、例えばアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリなどを使用することができる。このようにして得られた水性共重合体分散液は、これ単独でもガラス繊維用バインダーとして用いることもできるが、その他に公知の粘度調節剤、カップリング剤、潤滑剤、撥水剤、架橋剤などを加えることができる。また、適宜希釈することもできる。

本発明のガラス繊維用バインダーは、有機珪素単量体(A)、重合性不飽和カルボン酸(B)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(C)および重合性単量体(D)から導かれた水性共重合体分散液を主成分としているために、ガラスに対する接着性、耐水性、耐酸性、耐変色性に優れ、更に、水性分散液であるため火災や環境汚染などの心配がないなどの優れた特長を有しており、各種ガラス繊維製品の製造に極めて有効に利用できるものである。そして、

- 15 -

ス繊維で補強された樹脂の耐久性、耐水性を向上させ得るなどの特長を有するものである。本発明のガラス繊維用バインダーは、前記以外の各種ガラス繊維製不織布や織布のバインダーとして有効に利用できる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、%は重量%を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

#### 実施例 1

滴下ロート、撹拌機、不活性ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに水220部、乳化剤としてナトリウムドデシルベンゼンスルホネート1.5部および重合触媒として過硫酸カリウム0.5部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹込みながら75℃に加熱し、撹拌して均一な水溶液とし、ついでそこへ滴下ロートより予め調製しておいたビニルトリエトキシシラン5部、メタクリル酸10部、メタクリル酸メチル60部およびアク

例えば展開されたガラス繊維ウェブにスプレーコーティング、シャワーコーティング、ディッピング等の手段により付着させた後乾燥することによつてガラスマツトを製造することができ、得られたガラスマツトは硬度、強度、耐酸性に優れているため、例えば鉛蓄電池のセパレーターとして使用された場合非常に優れた性能を示す。本発明のガラス繊維用バインダーは、又、バインダーを含むガラス繊維分散液から抄紙工程を経ることによるガラスペーパーの製造に利用することができ、得られたガラスペーパーは、強度、耐水性、耐酸性、耐変色性、耐久性に優れているため、鉛蓄電池のセパレーター、エアーフィルター、プリント配線基板等に有効に使用される。さらに、本発明のガラス繊維用バインダーは、チョップドストランド、ロービング、ヤーンなどの製造における集束剤として利用することができる。例えば、チョップドストランドの集束剤に使用した場合、ガラス繊維束の割れが少なく、熔融された熱可塑性樹脂に練込む際にもガラス繊維の着色がなく、ガラ

- 16 -

リル酸ブチル25部から成る単量体混合物を2時間かけて滴下した。その後、温度を75℃に保持し、さらに1時間撹拌して乳化重合させ、ついで30℃に冷却し、濃度2.8%のアンモニア水を加えてPHを5.5に調整し、不揮発分30.0%の水性共重合体分散液を得た。これをバインダー(II)とする。

#### 実施例 2～8

単量体混合物組成、乳化剤、重合触媒、重合温度、水および塩基性物質を第1表に示した通りとする他は、実施例1と同様の操作をくり返してバインダー(2)～(8)を得た。

第 1 表 (つづき)

| 重 合 性 単 重 体 基 合 物 組 成      | バインダー(6)<br>ビニルトリメチルシリラン                | バインダー(7)<br>アクリロキシプロピルメタクリレート<br>(アクリン) | バインダー(8)<br>2-エチルヘキサメチル<br>シロキサン |
|----------------------------|---|---|----------------------------------|
| アクリル酸                      | 1.0                                     | 1.20                                    | 3.0                              |
| メタクリル酸                     | 1.0                                     | 3.0                                     | 2.0                              |
| メタクリル酸メチル                  | 1.0                                     | 2.00                                    | 2.00                             |
| アクリル酸エチル                   | 6.70                                    | 2.00                                    | 6.00                             |
| アクリル酸ブチル                   | 3.00                                    | 4.50                                    | 1.50                             |
| ナトリウムトリメチルシリル<br>セレンスルホネート | 2.0                                     | 5.0                                     | 2.0                              |
| 乳化剤                        | 過硫酸カリウム                                 | 過硫酸アンモニウム/重<br>硫酸アンモニウム                 | 過硫酸アンモニウム                        |
| 重合触媒                       | 0.5                                     | 0.5/0.25                                | 1.0                              |
| 重合温度(°C)                   | 65                                      | 55                                      | 70                               |
| 水 給                        | 237                                     | 232                                     | 125                              |
| 塩基性化合物                     | 2.8%アンモニウム水                             | 5%苛性ソーダ                                 | 2.0%<br>ジエタノールアミン水溶液             |
| P H                        | 7.0                                     | 5.5                                     | 8.6                              |
| 不揮発分%                      | 30.1                                    | 29.7                                    | 4.45                             |
| 備 考                        | 安息香酸アンモニウムを<br>0.5部添加し重合中のPH<br>を約6とする。 | 重合触媒分制添加<br>(注2)                        |                                  |

(注2) 過硫酸アンモニウムは10%の水溶液、重硫酸アンモニウムは5%の  
水溶液としたものをそれぞれそれぞれ1.2分割し、単量体混合物調下時間  
中に均等に時間間隔を置いてそれぞれ添加した。

- 20 -

第 1 表

| 重 合 性 単 重 体 基 合 物 組 成      | バインダー(2)<br>ビニルトリメチルシリラン | バインダー(3)<br>アクリロキシプロピルメタクリレート<br>(アクリン) | バインダー(4)<br>アクリロキシプロピルメタクリレート<br>(アクリン) | バインダー(5)<br>ビニルトリメチルシリラン |
|----------------------------|--------------------------|---|---|--------------------------|
| アクリル酸                      | 1.0                      | 0.8                                     | 1.5                                     | 1.5                      |
| メタクリル酸                     | 7.0                      | 2.2                                     | 5.0                                     | 1.70                     |
| メタクリル酸メチル                  | 3.0                      | 4.30                                    | 7.0                                     | 8.0                      |
| アクリル酸エチル                   | 6.50                     | 5.40                                    | 6.00                                    | 7.10                     |
| アクリル酸ブチル                   | 2.40                     |   | 2.65                                    | 2.5                      |
| ナトリウムトリメチルシリル<br>セレンスルホネート | 1.0                      | 1.0                                     | 1.0                                     | 1.5                      |
| 乳化剤                        | 過硫酸カリウム                  | 過硫酸カリウム                                 | 過硫酸アンモニウム                               | 過硫酸アンモニウム                |
| 重合触媒                       | 0.5                      | 0.5                                     | 0.5                                     | 0.5                      |
| 重合温度(°C)                   | 75                       | 75                                      | 75                                      | 80                       |
| 水 給                        | 221.5                    | 240.0                                   | 220.0                                   | 220.0                    |
| 塩基性化合物                     | 2.8%アンモニウム水              | 2.8%アンモニウム水                             | 2.8%アンモニウム水                             | 2.8%アンモニウム水              |
| P H                        | 6.1                      | 7.2                                     | 5.8                                     | 6.0                      |
| 不揮発分%                      | 29.7                     | 29.6                                    | 29.6                                    | 30.0                     |
| 備 考                        |                          |   |   | プレエマルジョン法<br>(注1)        |

(注1) 調整の乳化剤の内の1.0部及び水の内の4.0部を用いて単量体混合物をプレエマル  
ジョン化し、これをフラスコに滴下した。

- 19 -



### 实施例 9

実施例 1 で使用したのと同じフラスコに水 2.1 部、乳化剤としてナトリウムドデシルサルフェート 1.0 部および重合開始剤として過硫酸カリウム 0.5 部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹込みながら 75℃ に加熱し、攪拌して均一な水溶液とし、ついでそこへ予め調製しておいたアクリル酸 3 部、メタクリル酸メチル 3.0 部およびアクリル酸エチル 1.7 部より成る第 1 の単量体混合物を 1 時間かけて滴下し、さらに 30 分間攪拌を継続した。ついでそこへ、予め調製しておいたビニルトリエトキシシラン 0.5 部、アクリル酸 3 部、メタクリル酸メチル 3.0 部およびアクリル酸エチル 1.6.5 部より成る第 2 の単量体混合物を 1 時間かけて滴下した。その後温度を 75℃ に保持し、さらに 1 時間攪拌して乳化重合させ、ついで 30℃ に冷却し濃度 2.8 % のアンモニア水を加えて PH を 5.8 に調整し、不揮発分 3.0.0 % の水性共重合体分散液を得た。これをバインダー (9) とする。

実施例 10 ~ 12

第 1 及び第 2 の単量体混合物組成、乳化剤、重合触媒、重合温度、単量体混合物の滴下時間、水および塩基性化合物を第 2 表に示した通りとする。他は実施例 9 と同様の操作をくり返してバインダー 100 部を得た。

|             | バインダー   | 00   | バインダー  | 00   |
|-------------|---|--|--|--|
| 重合性単量体混合物組成 | 第10の単量体混合物  | 第20の単量体混合物   | 第10の単量体混合物   | 第20の単量体混合物   |
|             | ナトリウム鹽メタル<br>18.0<br>アクリル酸エチル<br>10.0<br>エチレンジオキソ<br>ジメチリレート<br>2.0 | テーメチリロキシ<br>プロピルトリエトキ<br>シラン<br>0.3<br>アクリル酸<br>3.0<br>ナトリウム鹽メタル<br>41.0<br>アクリル酸ブチル<br>20.7<br>アクリル酸ヒドロキ<br>シエチル<br>5.0 | ナトリウム鹽<br>1.0<br>ナトリウム鹽メタル<br>20.0<br>アクリル酸ナチル<br>28.0 | テーメチリロキシ<br>プロピルトリエトキ<br>シラン<br>0.5<br>アクリル酸<br>5.0<br>ナトリウム鹽メタル<br>33.0<br>アクリル酸エチル<br>9.5<br>ナトリウム鹽グリシ<br>ム<br>2.0 |
| 乳化石         | ナトリウムドデシルサルフェート   | 1.2  | ナトリウムドデシルサルフェート  | 1.5  |
| 重合液         | 過硫酸アンモニウム   | 0.5  | 過硫酸カリウム  | 0.5  |
| 水           | 23.5  | 14.0   | 6.0  | 6.0  |
|             | 4.0   | 8.0  | 7.5  | 7.5  |
| 落下時間(分)     | 8.0   | 2.8%   | アンモニウム水  | 7.5  |
| 重合温度(℃)     | 6.9   | 30.0   | 不揮発分(%)  | 39.8   |

第 2 表 (つづき)

| 重合性単量体混合物組成 (g) | バインダー (g)                            |                      |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------|
|                 | 第1の単量体混合物                            | 第2の単量体混合物            |
|                 | マレイン酸                                | ビニルトリス(β-トキシエトキシ)シラン |
|                 | 1.0                                  | 0.5                  |
|                 | ステレン                                 | アクリル酸エチル             |
|                 | 20.0                                 | 23.5                 |
|                 | ノブチルアクリレート                           | (注3)<br>ブレンマーPE-200  |
|                 | 45.0                                 | 10.0                 |
| 乳 化 剤 (g)       | アンモニウムノニルフェニルグリオキシエチレン<br>スルホネート 3.0 |                      |
| 重 合 触 媒 (g)     | 過硫酸カリウム 0.5                          |                      |
| 水               | 155                                  |                      |
| 滴下時間(分)         | 80                                   | 40                   |
| 重合温度(℃)         | 80                                   |                      |
| 塩基性化合物          | 20%苛性ソーダ水溶液                          |                      |
| P H             | 7.2                                  |                      |
| 不揮発分(%)         | 39.9                                 |                      |

(注3) 日本油脂株式会社

比較例 1 ~ 5

単量体混合物の組成を第3表に示したように本発明の範囲外とし、水及び塩基性化合物を第3表に示す通りとする他は実施例1と同じ操作をくり返して比較バインダー(1)~(5)を得た。

- 24 -

- 25 -

第 3 表

| 重合性単量体混合物組成 (g) | 比較バインダー (1)  | 比較バインダー (2)  | 比較バインダー (3)  | 比較バインダー (4)  | 比較バインダー (5)  |
|-----------------|--|--|--|--|--|
|                 | ノブチルアクリレート<br>10.0<br>マタリル酸エチル<br>60.0<br>マタリル酸エチル<br>60.0<br>アクリル酸エチル<br>30.0 | ビニルトリス(β-トキシエトキシ)シラン<br>60.0<br>マタリル酸エチル<br>10.0<br>マタリル酸エチル<br>20.0<br>アクリル酸エチル<br>10.0 | ビニルトリス(β-トキシエトキシ)シラン<br>5.0<br>マタリル酸エチル<br>0.5<br>マタリル酸エチル<br>69.5<br>アクリル酸エチル<br>25.0 | ビニルトリス(β-トキシエトキシ)シラン<br>5.0<br>マタリル酸エチル<br>4.0<br>マタリル酸エチル<br>30.0<br>アクリル酸エチル<br>25.0 | ビニルトリス(β-トキシエトキシ)シラン<br>5.0<br>マタリル酸エチル<br>10.0<br>マタリル酸エチル<br>20.0<br>アクリル酸エチル<br>10.0<br>酢酸ビニル<br>55.0 |
| 水               | 220  | 220  | 235  | 200  | 220  |
| 塩基性物質           | 2.8%アンモニア水   | -  | 2.8%アンモニア水   | 2.8%アンモニア水   | 2.8%アンモニア水   |
| P H             | 5.7  | -  | 7.5  | 5.1  | 6.3  |
| 不揮発分(%)         | 29.9   | -  | 30.0   | 29.8   | 29.7   |
| 備 考             |  | 重合中に懸濁物が多量に発生した。   | 生成物は凍結安定性が悪く、1回の凍結により変質した。   | 生成物は非常に高粘度で取扱いが困難であった。   |  |

- 26 -

## 実施例 13

実施例1～12及び比較例1～5で得られた各バインダーについて、下記の性能試験を行った。評価結果を第4表に示す。

## 1. ガラス板上での密着性試験

試験板の作成：清浄なガラス板にNo.16パーコーターによりバインダーを塗布し、200℃で2分間乾燥した。

常態密着性：塗膜上にカッターナイフを用いて1mm間隔で10mm×10mmのゴバン目を切り、セロハンテープを圧着したのち勢いよく剥離して、ゴバン目の剥離状態を10点法で採点した。

耐水密着性：試験板を水道水に7日間浸漬し、引上げて1分以内に水分を拭きとつたのち、上記と同様にして密着性試験を行った。

## 2. ガラスマットの性能試験

試験片の作成：ガラス繊維を交錯させたガラス

- 27 -

性共重合体分散液100部に対して、潤滑剤としてポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（花王アトラス社製、トウイン80）1.5部を加えて得たバインダー（集束剤液）を用いて常法により長さ6mmのチョップドストランドを得た。

集束性：得られたチョップドストランドの割れの発生程度を肉眼で判定した。

◎（割れの発生なし）→

×（割れの発生多）

耐熱変色性：チョップドストランドを300℃で1分間加熱し、着色の程度を肉眼で判定した。

◎（着色なし）→

×（着色強）

マットにアンモニア水でPHを約10.5に調整したのち不揮発分8%となるように水希釈したバインダーを含浸し、規定付着量になるよう調整した後200℃で2分間乾燥し、バインダー（不揮発分）の付着量が15%のガラスマットを得た。

かたさ：1cm×12cmの帯状に切断した試験片の両端から1cmの位置を固定せずに支持し、試験片の中央に2gの重りを置き、中央部が低下したmm数を読んだ。mm数の小さいものの方が良い（かたい）。

耐酸減量率：試験片を、比重1.26の80℃の希硫酸中に24時間浸漬した時の減量率(%)を測定した。

## 3. チョップドストランドの性能試験

試験片の作成：不揮発分5%に水で希釈した水

- 28 -

第 4 表

|             | ガラス板                |       | ガラスマット |       | チョップドストランド |       |
|-------------|---------------------|-------|--------|-------|------------|-------|
|             | 常態密着性               | 耐水密着性 | かたさ    | 耐酸減量率 | 集束性        | 耐熱変色性 |
| バインダー (1)   | 10点                 | 10点   | 5mm    | 0.6%  | ○          | ○     |
| (2)         | 10                  | 9     | 4      | 0.6   | ○          | ○     |
| (3)         | 10                  | 8     | 7      | 0.7   | ○          | ◎     |
| (4)         | 10                  | 9     | 5      | 0.7   | ○          | ○     |
| (5)         | 10                  | 8     | 3      | 0.5   | ○          | ○     |
| (6)         | 10                  | 8     | 6      | 0.7   | ○          | ◎     |
| (7)         | 10                  | 7     | 7      | 0.9   | ◎          | ◎     |
| (8)         | 10                  | 8     | 7      | 0.9   | ◎          | ○     |
| (9)         | 10                  | 10    | 5      | 0.5   | ○          | ○     |
| (10)        | 10                  | 10    | 5      | 0.6   | ○          | ◎     |
| (11)        | 10                  | 10    | 5      | 0.9   | ○          | ○     |
| (12)        | 10                  | 10    | 5      | 0.5   | ◎          | ◎     |
| 比較バインダー (1) | 7                   | 2     | 10     | 1.3   | ×          | ○     |
| (2)         | (乳化合不能の為、試験ができなかつた) |       |        |       |            |       |
| (3)         | 9                   | 5     | 9      | 1.0   | △          | ○     |
| (4)         | 10                  | 6     | 7      | 1.9   | ○          | ○     |
| (5)         | 10                  | 1     | 7      | 2.1   | ○          | ×     |

特許出願人 日本炭素化学工業株式会社

代理人

山口 剛 男

